

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-336703

(43)Date of publication of application : 26.11.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/62  
B01D 53/94  
B01J 23/89  
F01N 3/10  
F01N 3/20  
F01N 3/28

(21)Application number : 2001-143487

(71)Applicant : ICT:KK  
INTERNATL CATALYST TECHNOL INC

(22)Date of filing : 14.05.2001

(72)Inventor : TANIGUCHI SHIGEYOSHI  
HORIUCHI MAKOTO

## (54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an exhaust gas cleaning catalyst excellent in low temperature ignitability, developing catalytic activity at a lower temperature as compared with a catalyst system used heretofore.

SOLUTION: This exhaust gas cleaning catalyst contains catalytically active components containing at least one noble metal component selected from palladium, platinum and rhodium, a refractory inorganic oxide and zirconium oxide containing both cerium and an Additive. The additive is an oxide of at least one element selected from the group consisting of Y, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn and In. The crystal of zirconium oxide containing cerium and the additive is a single structure of tetragonal zirconium oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-336703  
(P2002-336703A)

(43) 公開日 平成14年11月26日 (2002. 11. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/62	Z A B	B 0 1 J 23/62	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/89	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/89		F 0 1 N 3/10	A 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/10		3/20	D
3/20		3/28	3 0 1 P
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-143487(P2001-143487)

(22) 出願日 平成13年5月14日 (2001. 5. 14)

(71) 出願人 593024380

株式会社アイシーティー

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 従来用いられてきた触媒系よりもより低い温度で触媒作用を発現する低温着火性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 バラジウム、白金、ロジウムよりなる貴金属成分のうち少なくとも1種、耐火性無機酸化物、セリウム及び添加物を含有するジルコニウム酸化物を含有する触媒活性成分を含む触媒であって、前記添加物は Y、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn および In よりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物であり、かつ、前記セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物の結晶が正方晶型のジルコニウム酸化物の単一構造であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バラジウム、白金、ロジウムよりなる貴金属成分のうち少なくとも1種、耐火性無機酸化物、セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物を含有する触媒活性成分を含む触媒であって、前記添加物はY、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、SnおよびInよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物であり、かつ、前記セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物の結晶が正方晶型のジルコニウム酸化物の単一構造であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物における添加物の量が、0.05～10質量%であり、セリウムとジルコニウムとの質量比が、 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2$ 換算で、1:8～1:1である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 耐火性三次元構造体1リットル当たり、貴金属成分の量が0.05～30g、セリウムの量が $\text{CeO}_2$ 換算で1～100g、ジルコニウムの量が $\text{ZrO}_2$ 換算で2～100g、添加物の量が0.01～20g、耐火性無機酸化物の量が10～300gである請求項1に記載の触媒。

【請求項4】 さらに、アルカリ土類金属酸化物を含有する請求項1に記載の触媒。

【請求項5】 耐火性三次元構造体1リットル当たり、貴金属成分の量が0.05～30g、セリウムの量が $\text{CeO}_2$ 換算で1～100g、ジルコニウムの量が $\text{ZrO}_2$ 換算で2～100g、添加物の量が0.01～20g、耐火性無機酸化物の量が10～300g、アルカリ土類金属酸化物の量が0.1～50gである請求項4に記載の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車などの内燃機関からの排気ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を同時に除去する排気ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】内燃機関から排出されるガス中の有害成分を除去する排気ガス浄化用触媒に関して種々の提案がなされている。

【0003】近年、世界的な排気ガスの規制強化に対応するために、エンジン改良を含めて種々の検討がなされている。その最も有力な手段の一つとして、触媒の位置をよりエンジン側に近づけることによりエンジン始動直後の触媒床温度をより速く上昇させ、触媒の着火速度を早める方法が検討されている。このような触媒の使用方法は、エンジン始動直後の浄化性能は優れるものの、よりエンジンの近くで使用されるため、従来よりも高温に曝され、その結果、より高い耐熱性を要求されることに

なる。

【0004】一方、同様の効果を得る方法として、触媒の作動し始める温度を下げる、すなわち、より低温着火性能の優れた触媒を使用する方法がある。しかし、従来、ガソリン車の三元触媒においては、低温着火性能を改善することは困難であり、貴金属使用量を増加することで対応してきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来用いられてきた触媒系よりもより低温で触媒作用を発現する低温着火性能に優れた排気ガス用触媒を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題を解決するために鋭意研究した結果、ガソリン車用の三元触媒において最も重要な成分の一つである酸素の吸着脱離作用を有する酸素貯蔵材料に着目した。

【0007】これまで、種々のタイプのセリウム酸化物が酸素貯蔵材料として使用されてきている。現在までに、セリウム酸化物の酸素貯蔵能力の耐熱性を向上させるために、ジルコニウム酸化物を添加したり、希土類酸化物を添加したり、または、酸化ジルコニウム中にセリウム酸化物を固溶させた技術が開示されている。これらの技術のなかで、反応温度帯が比較的低い400～500℃においては、酸化ジルコニウム中にセリウム酸化物を固溶させた場合に、単位セリウム酸化物当たりの酸素貯蔵能力が最も高くなる。すなわち、酸化セリウムよりも酸化ジルコニウム中にセリウム酸化物を固溶させることにより、酸素の吸着脱離作用の発現する温度帯が低温側にシフトする。本発明においては、酸化ジルコニウム中にセリウム酸化物が固溶された上に、その他の成分としてY、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、SnおよびInよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物を添加することにより、さらに酸素の吸着脱離作用の発現する温度を低温化でき、より低温着火性能に優れた触媒を開発するに至った。

【0008】本発明においては、以下に述べるように低温で酸素の吸着脱離作用を発現する酸素貯蔵材料を使用することにより、より低温着火性能に優れた触媒を開発することに成功した。すなわち、より低温で酸素の吸着脱離作用を発現する酸素貯蔵材料として、酸化ジルコニウム中にセリウム酸化物が固溶された上に、さらにY、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、SnおよびInよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物が固溶され、なおかつ、独立したセリウム酸化物などが形成されることなく、均一な正方晶型に酸化ジルコニウムの結晶構造を有する複合酸化物を使用した触媒である。

【0009】本発明の技術範囲は、特許請求の範囲の各請求項に記載された文言に限定されることなく、当業者

がそれらから容易に置き換えられる範囲にもおよぶ。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる貴金属としては、パラジウム、白金及びロジウムから選ばれた少なくとも1種が挙げられる。貴金属の使用量は、完成触媒1リットル当たり、通常、0.05～30g、好ましくは0.15～20gである。0.05g未満であると初期および耐久後の触媒活性が十分にでなく、一方、30gを越えると使用量に比例する触媒活性が得られないために好ましくない。ここで、完成触媒1リットル当たりの貴金属等の触媒成分の使用量とは、触媒成分自体を成型した場合はその成形体自体の見掛けの体積を基準とし、また、耐火性三次元構造体に構成成分を担持した場合は、三次元構造体の見掛けの体積を基準として表示する。したがって、見掛けの体積を基準とすることから、三次元構造体および完成後の触媒の何れの体積を用いても実質的に差異はないといえる。

【0011】本発明に用いられる耐火性無機酸化物としては、通常、触媒担体として用いられるものであれば何れでもよく、例えば、 $\alpha$ -アルミナ、若しくは $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ などの活性アルミナ、チタニア、若しくはジルコニア、チタニア、酸化珪素またはこれらの複合酸化物、例えば、アルミナ-チタニア、アルミナ-ジルコニア、チタニア-ジルコニアなどを用いることができるが、好ましくは活性アルミナである。耐火性無機酸化物の形状としては、粉体が好ましい。セリウムおよび添加物を含有したジルコニウム酸化物をX線回折法で測定する場合に、ジルコニウムの酸化物だけ確認できることから、耐火性無機酸化物には、ジルコニウムを含まないことが好ましい。耐火性無機酸化物の使用量は、完成触媒1リットル当たり、通常、10～300g、好ましくは50～250gである。10g未満であると貴金属が十分に分散できず耐久性が十分にでなく、一方、300gを越えると排気の圧力損失が増加するため、好ましくない。

【0012】本発明に用いられるセリウム及び添加物を含有するジルコニウム酸化物としては、正方晶型の酸化ジルコニウムの単一の結晶構造を示すものである。この結晶構造は、X線回折法により確認でき、従来のセリウムを含有するジルコニウム酸化物ではセリウム酸化物及び添加物を含む種々の独立した酸化物にピークが存在するのに対し、本発明に使用される酸化物では正方晶型の酸化ジルコニウムのピークだけが現れる。すなわち、正方晶型の均一な結晶構造を示す。ここで添加物としては、Y、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、SnおよびInよりなる群から選ばれた少なくとも1種を挙げることができ、好ましくはSn、FeおよびInよりなる群から選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物における添加物の量が、0.05～10質量%の範囲が好ましい。

【0013】セリウム及び添加物を含有するジルコニウム酸化物は、通常、(a)セリウムとジルコニウムとの質量比が、 $\text{CeO}_2$ 換算： $\text{ZrO}_2$ 換算で、1:8～1:1、好ましくは1:5～1:1であり、(b)添加物とジルコニウムとの質量比が、酸化物換算： $\text{XrO}_2$ 換算で、1:1000～1:2、好ましくは1:200～1:4であることが好ましい。

【0014】セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物の製造方法については、例えば、以下の2種類を代表例として挙げるができるが、本発明の趣旨に反しない限りこれらの製法に限定されるものではない。

【0015】(1)オキシ塩化ジルコニウムなどのジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウムを得た後、セリウム及び添加物の溶液を添加混合し、アルカリ添加により中和した後、洗浄、乾燥、焼成する。

【0016】(2)硝酸ジルコニウムなどのジルコニウム溶液と硝酸セリウムなどのセリウム溶液および添加物の溶液を混合し、アルカリ添加により中和した後、洗浄、乾燥、焼成する。

【0017】完成触媒1リットル当たり、セリウム量が $\text{CeO}_2$ 換算で1～100g、ジルコニウム量が $\text{ZrO}_2$ 換算で2～100g、添加物量が0.01～20gであることが好ましい。

【0018】セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物の使用量は、完成触媒1リットル当たり、通常、5～250g、好ましくは10～200gである。5g未満であると耐久性やOSC能の上で不十分であり、一方、250gを越えると排気の圧力損失が増加するため、好ましくない。

【0019】さらに、特に、貴金属としてPdを含む触媒では、上記触媒成分の他に、耐久性および $\text{NO}_x$ 浄化能の観点からアルカリ土類酸化物を含むことが好ましい。アルカリ土類金属酸化物としては、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの酸化物を挙げることができ、なかでもバリウム酸化物が望ましい。

【0020】アルカリ土類金属酸化物の使用量は、完成触媒1リットル当たり、通常、0.1～50g、好ましくは1～30gである。0.1g未満であると耐熱性が不十分であり、一方、50gを越えると使用量に比例した結果が得られないため好ましくない。

【0021】上記触媒成分を被覆する耐火性三元構造体としては、ハニカム担体等が挙げられるが一体成型のハニカム構造体が好ましく、例えば、モノリスハニカム担体、メタルハニカム担体、プラグハニカム担体等を挙げることができる。

【0022】モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特にコーゼライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタラ

イト、スポジューメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーゼライト質のものが特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等の如き酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて耐火性三次元構造体としたものが用いられる。

【0023】これらのモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は100～600セル／平方インチであれば十分に使用可能であり、好ましくは200～500セル／平方インチである。

【0024】本発明における触媒成分を被覆する方法としては、特に限定されるものではないが、通常、含浸法が好適に用いられる。

【0025】本発明による触媒は、例えば次のような方法によって調製することができる。

【0026】まず、所定量の白金などの貴金属の硝酸塩などの水溶液中に、アルミナなどの耐火性無機酸化物の粉末および、セリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物の粉末を投入し、十分に混合して含浸させた後、80～250℃、好ましくは100～150℃の温度で乾燥し、次いで300～850℃、好ましくは400～700℃の温度で0.5～5時間、好ましくは1～2時間焼成する。貴金属としてPdを含む場合はアルカリ土類金属酸化物を用いることが好ましいが、かかるアルカリ土類金属酸化物またはそれらの硝酸塩、酢酸塩等の塩類をこの段階で加える。貴金属を除いて全ての酸化物の粉末を用いる場合には、乾燥、焼成工程を経ることなく、そのまま次の湿式粉碎工程を実施してもよい。

【0027】次に、得られた粉末をボールミル等を用いて湿式粉碎してスラリー化し、このようにして得られた触媒組成物のスラリーにコーゼライト製等の耐火性三次元構造体を含浸し、余分なスラリーを除去した後、80～250℃、好ましくは100～150℃の温度で乾燥し、必要により300～800℃、好ましくは400～700℃で0.5～3時間、好ましくは1～2時間焼成する。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の趣旨に反しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【0029】（参考例）最初に、本発明に使用されるセリウムおよび添加物を含有したジルコニウム酸化物のX線回折法によるスペクトルチャートを図1に、従来のセリウムおよびランタンを含有するジルコニウム酸化物のX線回折法によるスペクトルチャートを図2に示す。図2からは、従来の酸化物はセリウム酸化物を含む種々の独立した酸化物のピークが存在するのにに対し、図1から

は、本発明で用いられるセリウムおよび添加物を含有したジルコニウム酸化物は正方晶型の酸化ジルコニウムの均一な結晶構造のピークだけであった。なお、この評価は、空气中1000℃で10時間エージングした後に行った。

【0030】次に、本発明に使用されるセリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物の酸素の吸着脱離作用の能力を表す酸素貯蔵量の温度に対する比較をSnを例として表1に示す。

【0031】

【表1】

表1

Sn添加量 (%)	酸素貯蔵量比	
	300℃	500℃
0	0	100
0.5	20	80
1	30	70
5	40	60
10	45	55

【0032】測定法：H<sub>2</sub>中、450℃×30分の還元後、O<sub>2</sub>をパルスしてO<sub>2</sub>消費量を測定。

【0033】表1から、Snの添加により、酸素の吸着脱離作用の発現する温度帯が低温側にシフトすることがわかる。なお、この評価は、空气中1000℃で10時間エージングした後実施した。

【0034】（実施例1）比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ（γ-アルミナ）25gを、ロジウム0.5gを含有する硝酸ロジウム水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。

【0035】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.25gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウムを得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

【0036】得られたロジウム含有アルミナ25.5gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物50.25g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ（γ-アルミナ）45g、酢酸4g、イオン交換水120gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0037】このようにして得られた水性スラリーに、コーゼライト製モノリス担体（日本碍子製：セル密度400セル/6.45cm<sup>2</sup>（1平方インチ）、外径33mm×長さ76mm）を浸した。取り出した後、余分のスラリーを圧縮空気ですくい、その後、150℃で2時間乾燥し、500℃で1時間焼成して触媒1を得た。

【0038】得られた触媒には、触媒1リットル当た

り、ロジウムが0.5g、アルミナが70g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.25gが担持されていた。

【0039】(実施例2)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)25gを、ロジウム0.5gを含有する硝酸ロジウム水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。

【0040】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.5gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウムを得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

【0041】得られたロジウム含有アルミナ25.5gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物50.5g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)44.75g、酢酸4g、イオン交換水120gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0042】このようにして得られた水性スラリーを用いて、実施例1と同様に調製して触媒2を得た。

【0043】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ロジウムが0.5g、アルミナが69.75g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.5gが担持されていた。

【0044】(実施例3)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)25gを、ロジウム0.5gを含有する硝酸ロジウム水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。

【0045】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが2.5gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウムを得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

【0046】得られたロジウム含有アルミナ25.5gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物52.5g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)42.75g、酢酸4g、イオン交換水120gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0047】得られた水性スラリーを用いて、実施例1と同様に調製して触媒3を得た。

【0048】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ロジウムが0.5g、アルミナが67.75g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化スズ2.5gが担持されていた。

【0049】(実施例4)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)25gを、ロジウム0.5gを含有する硝酸ロジウム水溶液に含浸した。その後、充分

乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。

【0050】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが5gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウムを得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

【0051】このようにして得られたロジウム含有アルミナ25.5gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物55g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)40.75g、酢酸4g、イオン交換水120gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0052】このようにして得られた水性スラリーを用いて、実施例1と同様に調製して触媒4を得た。

【0053】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ロジウムが0.5g、アルミナが65.75g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化スズ5gが担持されていた。

【0054】(実施例5)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15gを、ロジウム0.3gを含有する硝酸ロジウム水溶液と白金1.5gを含有する硝酸白金に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム白金含有アルミナを得た。

【0055】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.25gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウムを得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

【0056】このようにして得られたロジウム白金含有アルミナ16.8gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物50.25g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)85g、酢酸5g、イオン交換水150gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0057】このようにして得られた水性スラリーを用いて、実施例1と同様に調製して触媒5を得た。

【0058】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ロジウムが0.3g、白金1.5g、アルミナが100g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化スズ0.25gが担持されていた。

【0059】(実施例6)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15gをロジウム0.3gを含有する硝酸ロジウム水溶液と白金1.5gを含有する硝酸白金水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム白金含有アルミナを得た。

【0060】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化鉄が0.25gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解

し、水酸化ジルコニウム得た後、セリウムおよび鉄の硝酸水溶液を添加混合した。

【0061】このようにして得られたロジウム白金含有アルミナ16.8gと、ジルコニウムセリウム鉄複合酸化物50.25g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)85g、酢酸5g、イオン交換水150gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0062】このようにして得られた水性スラリーを用いて、実施例1と同様に調製して触媒6を得た。

【0063】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ロジウムが0.3g、白金1.5g、アルミナが100g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化鉄0.25gが担持されていた。

【0064】(実施例7)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15gをロジウム0.3gを含有する硝酸ロジウム水溶液と白金1.5gを含有する硝酸白金水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム白金含有アルミナを得た。

【0065】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化インジウムが0.25gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウム得た後、セリウムおよびインジウムの硝酸水溶液を添加混合した。

【0066】このようにして得られたロジウム白金含有アルミナ16.8gと、ジルコニウムセリウムインジウム複合酸化物50.25g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)85g、酢酸5g、イオン交換水150gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0067】このようにして得られた水性スラリーを用いて、実施例1と同様に調製して触媒7を得た。

【0068】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ロジウムが0.3g、白金が1.5g、アルミナが100g、酸化ジルコニウムが40g、酸化セリウムが10g、酸化インジウム0.25gが担持されていた。

【0069】(実施例8)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)100gをパラジウム2.5gを含有する硝酸パラジウム水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してパラジウム含有アルミナを得た。

【0070】このようにして得られたパラジウム含有アルミナ102.5gと、酸化物として10g相当の水酸化バリウムと、酢酸5g、イオン交換水150gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0071】このようにして得られた水性スラリーに、断面積1平方インチ当たり約400個のセルを有し、直

径3.3mm、長さ76mmの日本碍子製コージェライト製モノリス担体を浸した。担体を取り出した後、余分のスラリーを圧縮空気ブローし、その後、乾燥、焼成してPd触媒被覆層を得た。

【0072】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.25gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウム得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

10 【0073】比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15gを、ロジウム0.3gを含有する硝酸ロジウム水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。

【0074】このようにして得られたロジウム含有アルミナ15.3gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物30g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15g、酢酸3g、イオン交換水90gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

20 【0075】このようにして得られた水性スラリーを用いて、上記Pd触媒被覆層上に被覆して触媒8を得た。

【0076】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、パラジウムが2.5g、ロジウムが0.3g、酸化バリウム10g、アルミナが130g、酸化ジルコニウムが23.9g、酸化セリウムが6.0g、酸化スズ0.1gが担持されていた。

30 【0077】(実施例9)比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)100gをパラジウム2.5gを含有する硝酸パラジウム水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してパラジウム含有アルミナを得た。

【0078】このようにして得られたパラジウム含有アルミナ102.5gと、酸化物として10g相当の水酸化バリウムと、酢酸5g、イオン交換水150gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

40 【0079】このようにして得られた水性スラリーに、断面積1平方インチ当たり約400個のセルを有し、直径3.3mm、長さ76mmの日本碍子製コージェライト製モノリス担体を浸した。担体を取り出した後、余分のスラリーを圧縮空気ブローし、その後、150℃で2時間乾燥した後、500℃で1時間焼成してPd触媒被覆層を得た。

【0080】質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10g、酸化スズが0.25gとなるように、オキシ塩化ジルコニウム溶液を加水分解し、水酸化ジルコニウム得た後、セリウムおよびスズの硝酸水溶液を添加混合した。

50 【0081】比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15gを、ロジウム0.3gを含有する硝酸ロ

ジウム水溶液および白金0.3gを含有する硝酸白金水溶液に含浸した。その後、充分乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム白金含有アルミナを得た。

【0082】このようにして得られたロジウム白金含有アルミナ15.6gと、ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物30g、比表面積150m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)15g、酢酸3g、イオン交換水90gをボールミルポットにメディアのボールとともに投入し、15時間湿式粉碎し、水性スラリーを得た。

【0083】このようにして得られた水性スラリーを用いて、上記Pd触媒被覆層上に被覆して触媒9を得た。

【0084】得られた触媒には、触媒1リットル当たり、パラジウム2.5g、白金が0.3g、ロジウムが0.3g、アルミナが130g、酸化バリウムが10g、酸化ジルコニウムが23.9g、酸化セリウムが6.0g、酸化スズ0.1gが担持されていた。

【0085】(比較例1)ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物の代わりに、質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10gである、ジルコニウムセリウム複合酸化物を用いた以外は、実施例1と\*20

\*同様にして、比較触媒1を調製した。

【0086】(比較例2)ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物の代わりに、質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10gである、ジルコニウムセリウム複合酸化物を用いた以外は、実施例5と同様にして、比較触媒2を調製した。

【0087】(比較例3)ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物の代わりに、質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10gである、ジルコニウムセリウム複合酸化物を用いた以外は、実施例8と同様にして、比較触媒3を調製した。

【0088】(比較例4)ジルコニウムセリウムスズ複合酸化物の代わりに、質量比として、酸化ジルコニウムが40gに対し、酸化セリウムが10gである、ジルコニウムセリウム複合酸化物を用いた以外は、実施例9と同様にして、比較触媒4を調製した。

【0089】得られた触媒は、完成触媒1リットル当たり、表2に示す触媒成分を有するものであった。

【0090】

【表2】

表2

触媒	貴金属量 (g/リットル)			添加物		アルカリ 土類金属
	Pd	Pt	Rh	添加物	量 (%) *	
1	0	0	0.5	Sn	0.5	0
2	0	0	0.5	Sn	1	0
3	0	0	0.5	Sn	5	0
4	0	0	0.5	Sn	10	0
5	0	1.5	0.3	Sn	0.5	0
6	0	1.5	0.3	Fe	0.5	0
7	0	1.5	0.3	In	0.5	0
8	2.5	0	0.3	Sn	0.5	BaO=10
9	2.5	0.3	0.3	Sn	0.5	BaO=10
比較 触媒						
1	0	0	0.5	なし	0	0
2	0	1.5	0.3	なし	0	0
3	2.5	0	0.3	なし	0	BaO=10
4	2.5	0.3	0.3	なし	0	BaO=10

【0091】\*ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/添加物、ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>=3において添加物の質量%。

【0092】(触媒の評価)実施例1~9および比較例1~4で得られた触媒を、エンジン耐久後、触媒活性を評価した。以下にその手順を示す。

【0093】市販の電子制御方式のエンジンを使用し、各触媒を充填したマルチコンバーターをエンジンの排気系に設置し、耐久テストを行った。エンジンは定常運転

60秒、減速6秒(減速時に燃料がカットされて、触媒は高温酸化雰囲気曝される)というモード運転で運転し、触媒床温度が定常運転時900℃となる条件で50時間耐久した。耐久後の触媒性能の評価は、市販の電子制御方式のエンジンを使用し、各触媒を充填したマルチコンバーターを、エンジンの排気系に設置して行った。触媒の三元性能は、触媒入口ガス温度400℃、空間速度250,000h<sup>-1</sup>の条件で評価した。この際、外



部発振器より、1 Hzの正弦波型信号をエンジンのコントロールユニットに導入し、空燃比(A/F)を、±1.0 A/F、1 Hzで振動させながら平均空燃比を連続的に変化させ、このときの触媒入口および出口のガス組成を同時に分析して、平均空燃比A/Fが、15.1～14.1までのCO、HCおよびNO<sub>x</sub>の浄化率を求めた。

【0094】上記のようにして求めたCO、HCおよびNO<sub>x</sub>の浄化率対入口空燃比をグラフにプロットして三元特性曲線を作成し、CO、NO<sub>x</sub>浄化率曲線の交点(クロスオーバーポイントと呼ぶ)の浄化率と、その交点のA/F値におけるHC浄化率を下記表3に示す。

【0095】また、触媒の低温での浄化性能は、空燃比\*

表3

触媒	入口温度400℃、A/F=14.6における転化率(%)			ライトオフ温度(℃)		
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
1	88.6	86.3	89.1	296	312	298
2	88.2	85.2	88.9	294	307	296
3	88.3	85.8	89.0	289	306	297
4	88.5	86.0	89.2	292	310	294
5	97.2	93.1	96.8	292	305	288
6	96.5	92.5	95.9	293	306	290
7	96.7	92.6	96.2	293	307	291
8	97.5	93.8	97.2	286	298	282
9	98.6	94.5	98.3	285	295	280
比較触媒						
1	88.5	85.9	88.7	310	320	311
2	97.1	92.8	96.9	308	317	307
3	97.4	93.6	97	303	312	301
4	98.4	94.3	98.3	301	311	298

【0097】表3の結果から、本発明による触媒が、CO、HCおよびNO<sub>x</sub>の三成分をより低温で効率的に除去できることがわかる。

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、低温で酸素の吸着脱離作用を発現する酸素貯蔵材料を使用することにより、より低温着火性能に優れた、一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物を除去する排気ガス浄化用触媒を提供でき

\*を±0.5 A/F(1 Hz)の条件でガスを振動させながら、平均空燃比をA/F=14.6に固定してエンジンを運転した。エンジン排気系の触媒コンバーターの前に熱交換器を取付て、触媒入口ガス温度を200～500℃まで一定の昇温速度(20℃/分)で変化させた。その際、触媒の入口および出口のガス組成を分析して、CO、HCおよびNO<sub>x</sub>の浄化率を求めることにより評価した。このようにして求めた、CO、HCおよびNO<sub>x</sub>の浄化率が50%に到達した温度(ライトオフ温度)を測定して表3に示す。

【0096】

【表3】

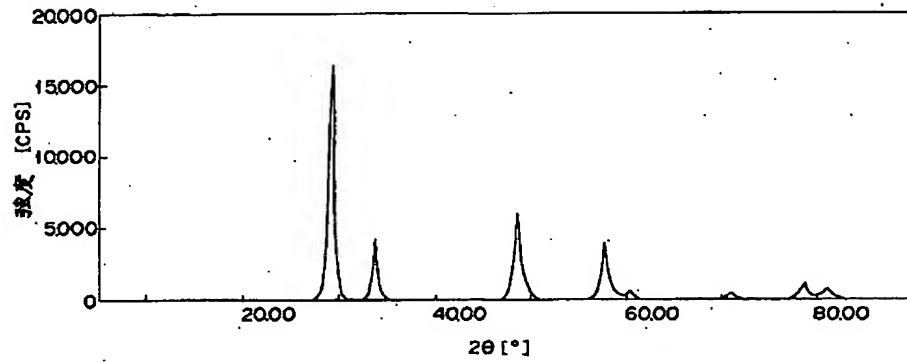
る。

【図面の簡単な説明】

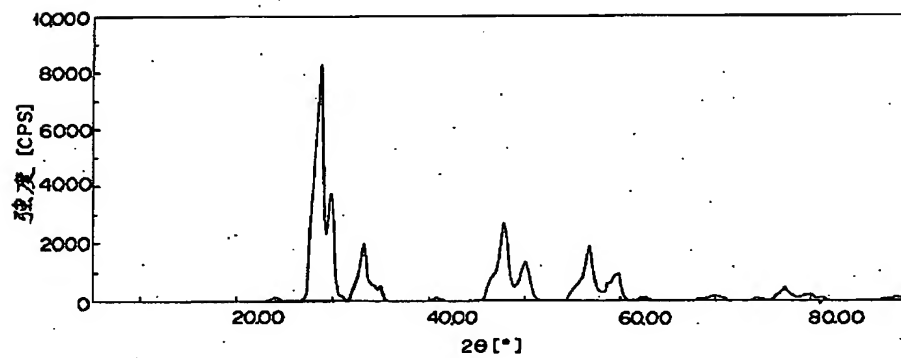
【図1】本発明に使用されるセリウムおよび添加物を含有するジルコニウム酸化物のX線回析法によるスペクトルのチャートである。

【図2】従来のセリウムを含有するジルコニウム酸化物のX線回析法によるスペクトルのチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F 01 N 3/28

識別記号

3 0 1

F I

F 01 N 3/28

B 01 D 53/36

テーマコード (参考)

3 0 1 S

1 0 4 A

(71)出願人 395016659  
インターナショナル キャタリスト テク  
ノロジー インコーポレイテッド  
INTERNATIONAL CATAL  
YST TECHNOLOGY, INC.  
アメリカ合衆国, ミシガン州 48326, オ  
ーバーン ヒルズ, コマーシャル ドライ  
ブ 2347

(72)発明者 谷口 茂良  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 堀内 真  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 3G091 AB01 BA03 BA39 FA02 FA04  
FA12 FA13 FB02 FC07 GA06  
GA20 GB01W GB01X GB03W  
GB04W GB05W GB06W GB07W  
GB10W GB10X GB15X GB16X  
GB17X  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA01Y  
BA02Y BA03X BA06Y BA07Y  
BA08X BA10X BA13Y BA15X  
BA16Y BA17X BA18Y BA19X  
BA21X BA25Y BA28Y BA30X  
BA31X BA33X BA35Y BA36X  
BA37Y BA38Y BA41X BA42X  
BB02 EA04  
4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A  
BA04A BA05A BA05B BA13A  
BA13B BB02A BB04A BB04B  
BB06A BB06B BC08A BC13A  
BC13B BC18A BC22A BC22B  
BC31A BC35A BC40A BC43A  
BC43B BC50A BC51A BC51B  
BC58A BC62A BC66A BC67A  
BC68A BC71A BC71B BC72A  
BC72B BC75A BC75B CA03  
CA09 EA01Y EA19 EB12Y  
EB14Y EC22X EC22Y FC08

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-336703

(43)Date of publication of application : 26.11.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/62

B01D 53/94

B01J 23/89

F01N 3/10

F01N 3/20

F01N 3/28

(21)Application number : 2001-143487

(71)Applicant : ICT:KK

INTERNATL CATALYST  
TECHNOL INC

(22)Date of filing : 14.05.2001

(72)Inventor : TANIGUCHI SHIGEYOSHI  
HORIUCHI MAKOTO

## (54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an exhaust gas cleaning catalyst excellent in low temperature ignitability, developing catalytic activity at a lower temperature as compared with a catalyst system used heretofore.

SOLUTION: This exhaust gas cleaning catalyst contains catalytically active components containing at least one noble metal component selected from palladium, platinum and rhodium, a refractory inorganic oxide and zirconium oxide containing both cerium and an Additive. The additive is an oxide of at least one element selected from the group consisting of Y, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn and In. The crystal of zirconium oxide containing cerium and the additive is a single structure of tetragonal zirconium oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Among the noble-metals components which consist of palladium, platinum, and a rhodium, at least one sort, It is a catalyst containing the catalytic activity component containing the zirconic acid ghost containing a fireproof inorganic oxide, a cerium, and an additive. Said additive Y, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, The catalyst for exhaust gas purification characterized by being at least one sort of oxide chosen from the group which consists of Sn and In, and the crystal of the zirconic acid ghost containing said cerium and additive being the single structure of the zirconic acid ghost of a tetragonal mold.

[Claim 2] The catalyst according to claim 1 whose mass ratios of a cerium and a zirconium the amount of the additive in the zirconic acid ghost containing said cerium and additive is 0.05 to 10 mass %, and are 1:8-1:1 in CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> conversion.

[Claim 3] the amount of per 1l. of fireproof three-dimensional structure objects, and a noble-metals component -- the catalyst according to claim 1 whose amounts of 0.01-20g, and a fireproof inorganic oxide the amount of 2-100g, and an additive is [ the amount of 0.05-30g, and a cerium ] 10-300g in ZrO<sub>2</sub> conversion at CeO<sub>2</sub> conversion for the amount of 1-100g, and a zirconium.

[Claim 4] Furthermore, the catalyst containing an alkaline-earth-metal oxide according to claim 1.

[Claim 5] the amount of per 1l. of fireproof three-dimensional structure objects, and a noble-metals component -- the amount of 0.05-30g, and a cerium -- the catalyst according to claim 4 whose amounts of 10-300g, and an alkaline-earth-metal oxide the amount of 0.01-20g, and a fireproof inorganic oxide is [ the amount of 1-100g, and a zirconium ] 0.1-50g in ZrO<sub>2</sub> conversion at CeO<sub>2</sub> conversion for the amount of 2-100g, and an additive.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for exhaust gas purification which removes to coincidence the carbon monoxide (CO), the hydrocarbon (HC), and nitrogen oxides (NOx) which are the injurious ingredients contained in the exhaust gas from internal combustion engines, such as an automobile.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various proposals are made about the catalyst for exhaust gas purification which removes the injurious ingredient in the gas discharged by the internal combustion engine.

[0003] Since it corresponds to toughening of regulations of global exhaust gas in recent years, the various examination including engine amelioration is made. As one of the most leading means of the, by bringing the location of a catalyst close to an engine side more, whenever [ immediately after engine starting / catalyst floor temperature ] is raised more quickly, and the approach of bringing the ignition rate of a catalyst forward is examined. Although the operation of such a catalyst is excellent, since it is used more near the engine, the purification engine performance immediately after engine starting will be conventionally put to an elevated temperature, consequently higher thermal resistance will be required of it for it.

[0004] There is the approach of lowering the temperature to which a catalyst begins to operate as an approach of on the other hand acquiring the same effectiveness, namely, using the catalyst which was more excellent in low-temperature ignitionability ability. However, conventionally, it is difficult to improve low-temperature ignitionability ability in the three way component catalyst of a gasoline-powered vehicle, and has corresponded by increasing the amount of the noble metals used.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the catalyst for exhaust gas which excelled the catalyst system used conventionally in nearby low temperature at the low-temperature ignitionability ability which discovers a catalysis.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons paid their attention to the oxygen storage ingredient which has an adsorption desorption operation of the oxygen which is one of the most important components in the three way component catalyst for gasoline-powered vehicles, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve this technical problem.

[0007] Until now, the cerium oxide of various types has been used as an oxygen storage ingredient. In order to raise the thermal resistance of the oxygen storage capacity of cerium oxide by current, add a zirconic acid ghost, rare earth oxide is added, or the technique in which cerium oxide was made to dissolve in a zirconium dioxide is indicated. When a reaction temperature zone makes a cerium oxide dissolve in a zirconium dioxide in comparatively low 400-500 degrees C in these techniques, the oxygen storage capacity per unit cerium oxide becomes the highest. That is, the temperature zone which an adsorption desorption operation of oxygen discovers shifts to a low temperature side by making a

cerium oxide dissolve in a zirconium dioxide rather than cerium oxide. In this invention, the cerium oxide dissolved upwards in the zirconium dioxide, and By adding at least one sort of oxides chosen from the group which consists of Y, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Sn, and In as other components -izing of the temperature which an adsorption desorption operation of oxygen furthermore discovers can be carried out [ low temperature ], and it came to develop the catalyst which was more excellent in low-temperature ignitionability ability.

[0008] In this invention, it succeeded in developing the catalyst which was more excellent in low-temperature ignitionability ability by using the oxygen storage ingredient which discovers an adsorption desorption operation of oxygen at low temperature so that it may state below. namely, as an oxygen storage ingredient which discovers an adsorption desorption operation of oxygen at low temperature more Upwards, the cerium oxide dissolved in the zirconium dioxide, and further Y, At least one sort of oxides chosen from the group which consists of Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Sn, and In dissolve. in addition -- and it is the catalyst which used the multiple oxide which has the crystal structure of a zirconium dioxide for the uniform tetragonal mold, without forming independent cerium oxide etc.

[0009] The technical range of this invention also reaches the range in which this contractor is easily replaced from them, without being limited to \*\*\*\* indicated by each claim of a claim.

[0010]

[Embodiment of the Invention] As noble metals used for this invention, at least one sort chosen from palladium, platinum, and a rhodium is mentioned. The 0.05-30g of the amount of the noble metals used is usually 0.15-20g preferably per 1l. of completion catalysts. The catalytic activity after the first stage and durability is not enough in it being less than 0.05g, and since the catalytic activity proportional to the amount used will not be acquired on the other hand if 30g is exceeded, it is not desirable. Here, when the catalyst component itself is cast and a constituent is supported [ and ] on a fireproof three-dimensional structure object on the basis of the apparent volume of the Plastic solid itself, it is displayed as the amount of the catalyst components used, such as noble metals per 1l. of completion catalysts, on the basis of the apparent volume of a three-dimensional structure object. Therefore, since it is based on apparent volume, even if it uses which volume of the catalyst after a three-dimensional structure object and completion, it can be said substantially that it is same.

[0011] Although any are sufficient, for example, activated aluminas, such as alpha-alumina, or gamma, delta, eta, theta, a titania or a zirconia, a titania, oxidization silicon or these multiple oxides, for example, an alumina-titania, an alumina-zirconia, a titania-zirconia, etc. can usually be used as a fireproof inorganic oxide used for this invention if used as catalyst support, it is an activated alumina preferably. As a configuration of a fireproof inorganic oxide, fine particles are desirable. When measuring the zirconic acid ghost containing a cerium and an additive with an X-ray diffraction method, since only the oxide of a zirconium can be checked, it is desirable that a zirconium is not included in a fireproof inorganic oxide. The 10-300g of the amount of the fireproof inorganic oxide used is usually 50-250g preferably per 1l. of completion catalysts. Since the pressure loss of exhaust air will increase if noble metals cannot fully distribute that it is less than 10g, but endurance is not enough and exceeds 300g on the other hand, it is not desirable.

[0012] As a zirconic acid ghost containing the cerium and additive which are used for this invention, the single crystal structure of the zirconium dioxide of a tetragonal mold is shown. This crystal structure can be checked with an X-ray diffraction method, and only the peak of the zirconium dioxide of a tetragonal mold appears in the oxide used for this invention to a peak existing in the oxide with which the versatility which contains a cerium oxide and an additive in the zirconic acid ghost containing the conventional cerium became independent. That is, the uniform crystal structure of a tetragonal mold is shown. At least one sort chosen from the group which consists of Y, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Sn, and In as an additive here can be mentioned, and at least one sort chosen from the group which consists of Sn, Fe, and In preferably can be mentioned. The range of 0.05 - 10 mass % has the desirable amount of the additive in the zirconic acid ghost containing a cerium and an additive.

[0013] the zirconic acid ghost containing a cerium and an additive -- usually -- the mass ratio of the (a) cerium and a zirconium --  $\text{CeO}_2$  conversion:  $\text{ZrO}_2$  conversion -- 1:8-1:1 -- it is 1:5-1:1 preferably, the



mass ratios of the (b) additive and a zirconium are oxide conversion:  $\text{ZrO}_2$  conversion, and it is desirable 1:1000-1:2, and that it is 1:200-1:4 preferably.

[0014] About the manufacture approach of the zirconic acid ghost containing a cerium and an additive, although the following two kinds can be mentioned as an example of representation, unless it is contrary to the meaning of this invention, it is not limited to these processes, for example.

[0015] (1) After it carries out addition mixing of the solution of a cerium and an additive after hydrolyzing zirconium solutions, such as zirconium oxychloride, and obtaining zirconium hydroxide, and alkali addition neutralizes, wash, dry and calcinate.

[0016] (2) After it mixes zirconium solutions, such as a zirconium nitrate, cerium solutions, such as a cerium nitrate, and the solution of an additive and alkali addition neutralizes, wash, dry and calcinate.

[0017] It is desirable that 1-100g, and the amount of zirconiums are [ 2-100g, and the amount of additives ] 0.01-20g in  $\text{CeO}_2$  conversion per 1l. of completion catalysts and for the amount of ceriums at  $\text{ZrO}_2$  conversion.

[0018] The 5-250g of the amount of the zirconic acid ghost used containing a cerium and an additive is usually 10-200g preferably per 1l. of completion catalysts. It is inadequate on endurance or OSC ability in it being less than 5g, and since the pressure loss of exhaust air will increase on the other hand if 250g is exceeded, it is not desirable.

[0019] Furthermore, it is desirable that the alkaline earth oxide other than the above-mentioned catalyst component is included from a viewpoint of endurance and  $\text{NO}_x$  decontamination capacity especially with the catalyst which contains Pd as noble metals. As alkaline earth metal oxide, the oxide of barium, magnesium, calcium, and strontium can be mentioned and barium oxide is desirable especially.

[0020] The 0.1-50g of the amount of the alkaline-earth-metal oxide used is usually 1-30g preferably per 1l. of completion catalysts. Thermal resistance is inadequate in it being less than 0.1g, and since the result that it was proportional to the amount used will not be obtained on the other hand if 50g is exceeded, it is not desirable.

[0021] As refractoriness the structure of 3 yuan which covers the above-mentioned catalyst component, although honeycomb support etc. is mentioned, the honeycomb structure object of molding is desirable, for example, can really mention monolith honeycomb support, metal honeycomb support, plug honeycomb support, etc.

[0022] As monolith support, honeycomb support especially made from cordierite, a mullite, alpha-alumina, a zirconia, a titania, phosphoric-acid titanium, aluminum titanate, a solid light, spodumene, aluminosilicate, magnesium silicate, etc. is desirable, and especially the thing of the quality of cordierite is [ that what is necessary is just what is called ceramic honeycomb support ] usually desirable especially. In addition, what was used as the fireproof three-dimensional structure object using the heat-resistant metal of \*\*\*\* oxidation resistance, such as stainless steel and a Fe-Cr-aluminum alloy, is used.

[0023] Such monolith support is manufactured by the approach of rolling and hardening the extrusion casting method and a sheet-like component etc. The forms of the gas passage opening (cel configuration) may be any of a hexagon, a square, a triangle, or a corrugation form. If cel consistencies (the number of cels / unit cross-sectional area) are 100-600 cel / square inch, they are fully usable and are 200 - 500 cel / parallel inch preferably.

[0024] Especially as an approach of covering the catalyst component in this invention, although not limited, the sinking-in method is usually used suitably.

[0025] The catalyst by this invention can be prepared, for example by the following approaches.

[0026] first, the inside of water solutions, such as a nitrate of noble metals, such as platinum of the specified quantity, -- the powder of fireproof inorganic oxides, such as an alumina, -- and The powder of the zirconic acid ghost containing a cerium and an additive is thrown in. It fully mixes, and after making it sink in, it dries at the temperature of 100-150 degrees C preferably, and, subsequently 300-850-degree C 80-250 degrees C are preferably calcinated at the temperature of 400-700 degrees C for 1 to 2 hours for 0.5 to 5 hours. Although it is desirable to use an alkaline-earth-metal oxide when Pd is included as noble metals, salts, such as these alkaline-earth-metal oxides or those nitrates, and acetate, are added in this phase. The following wet-grinding process may be carried out as it is, without passing through

desiccation and a baking process, in using the powder of all oxides except for noble metals.

[0027] Next, after sinking a refractoriness three-dimensional structure object, such as a product made from cordierite, into the slurry of the catalyst constituent acquired by carrying out wet grinding of the obtained powder using a ball mill etc., slurring, and doing in this way and removing an excessive slurry, 80-250 degrees C dries at the temperature of 100-150 degrees C preferably, and 300-800 degrees C is preferably calcinated at 400-700 degrees C as occasion demands for 1 to 2 hours for 0.5 to 3 hours.

[0028]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, unless it is contrary to the meaning of this invention, it is not limited to these examples.

[0029] (Example of reference) The spectrum chart by the X-ray diffraction method of the zirconic acid ghost which contains a conventional cerium and a conventional lanthanum for the spectrum chart by the X-ray diffraction method of the zirconic acid ghost which contained first the cerium and additive which are used for this invention in drawing 1 is shown in drawing 2. The zirconic acid ghost containing the cerium and additive with which the conventional oxide is used from drawing 2 by this invention from drawing 1 to the peak of the oxide with which the versatility containing a cerium oxide became independent existing was only the peak of the uniform crystal structure of the zirconium dioxide of a tetragonal mold. In addition, this evaluation was performed after aging at 1000 degrees C among air for 10 hours.

[0030] Next, Sn is shown for it in Table 1, using as an example the comparison to the temperature of the oxygen quantity to be stored showing the capacity of an adsorption desorption operation of the oxygen of the zirconic acid ghost containing the cerium and additive which are used for this invention.

[0031]

[Table 1]

表 1

Sn添加量 (%)	酸素貯蔵量比	
	300℃	500℃
0	0	100
0.5	20	80
1	30	70
5	40	60
10	45	55

[0032] Measuring method: Among H<sub>2</sub> and after the reduction for 450 degree-Cx 30 minutes, carry out the pulse of O<sub>2</sub> and measure O<sub>2</sub> consumption.

[0033] Table 1 shows that the temperature zone which an adsorption desorption operation of oxygen discovers shifts to a low temperature side by addition of Sn. In addition, this evaluation was carried out after aging at 1000 degrees C among air for 10 hours.

[0034] (Example 1) Alumina (gamma-alumina) 25g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the nitric-acid rhodium water solution containing rhodium 0.5g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium content alumina was obtained.

[0035] After the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and obtained zirconium hydroxide to 40g as a mass ratio so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 0.25g, addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin was carried out.

[0036] Wet grinding of obtained rhodium content alumina 25.5g, alumina (gamma-alumina) 45g of 50.25g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 4g of acetic acids, and the 120g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aqueosity slurry was obtained.

[0037] Thus, the monolith support made from cordierite (NGK Insulators make: the cel consistency 400

cel / 6.45cm<sup>2</sup> (1 square inch) and outer-diameter [ of 33mm ] x die length of 76mm) was dipped in the obtained aqueous slurry. After taking out, the excessive slurry was blown by the compressed air, after that, it dried at 150 degrees C for 2 hours, one between was calcinated at 500 degrees C, and the catalyst 1 was acquired.

[0038] the acquired catalyst -- 40g and cerium oxide were supported for 70g and a zirconium dioxide, and 0.25g was supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium / 0.5g and an alumina ] for 10g and the tin oxide.

[0039] (Example 2) Alumina (gamma-alumina) 25g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the nitric-acid rhodium water solution containing rhodium 0.5g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium content alumina was obtained.

[0040] After the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and obtained zirconium hydroxide to 40g as a mass ratio so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 0.5g, addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin was carried out.

[0041] Wet grinding of obtained rhodium content alumina 25.5g, alumina (gamma-alumina) 44.75g of 50.5g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 4g of acetic acids, and the 120g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aqueous slurry was obtained.

[0042] Thus, using the obtained aqueous slurry, it prepared like the example 1 and the catalyst 2 was acquired.

[0043] the acquired catalyst -- 40g and cerium oxide were supported for 69.75g and a zirconium dioxide, and 0.5g was supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium / 0.5g and an alumina ] for 10g and the tin oxide.

[0044] (Example 3) Alumina (gamma-alumina) 25g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the nitric-acid rhodium water solution containing rhodium 0.5g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium content alumina was obtained.

[0045] After the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and obtained zirconium hydroxide to 40g as a mass ratio so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 2.5g, addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin was carried out.

[0046] Wet grinding of obtained rhodium content alumina 25.5g, alumina (gamma-alumina) 42.75g of 52.5g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 4g of acetic acids, and the 120g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aqueous slurry was obtained.

[0047] Using the obtained aqueous slurry, it prepared like the example 1 and the catalyst 3 was acquired.

[0048] 67.75g and a zirconium dioxide were supported for 0.5g and an alumina, and 10g and 2.5g of tin oxide were supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium ] for 40g and cerium oxide by the acquired catalyst.

[0049] (Example 4) Alumina (gamma-alumina) 25g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the nitric-acid rhodium water solution containing rhodium 0.5g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium content alumina was obtained.

[0050] As a mass ratio, to 40g, the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and carried out addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin after zirconium hydroxide \*\*\*\* so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 5g.

[0051] Thus, wet grinding of obtained rhodium content alumina 25.5g, alumina (gamma-alumina) 40.75g of 55g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 4g of acetic acids, and the 120g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aqueous slurry was obtained.

[0052] Thus, using the obtained aqueous slurry, it prepared like the example 1 and the catalyst 4 was acquired.

[0053] 65.75g and a zirconium dioxide were supported for 0.5g and an alumina, and 10g and 5g of tin oxide were supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium ] for 40g and cerium oxide by the acquired catalyst.

[0054] (Example 5) It sank into the nitric-acid platinum containing the nitric-acid rhodium water solution which contains rhodium 0.3g for alumina (gamma-alumina) 15g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, and 1.5g of platinum. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium platinum content alumina was obtained.

[0055] As a mass ratio, to 40g, the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and carried out addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin after zirconium hydroxide \*\*\*\* so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 0.25g.

[0056] Thus, wet grinding of obtained rhodium platinum content alumina 16.8g, alumina (gamma-alumina) 85g of 50.25g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 5g of acetic acids, and the 150g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0057] Thus, using the obtained aquosity slurry, it prepared like the example 1 and the catalyst 5 was acquired.

[0058] 100g and a zirconium dioxide were supported for 0.3g, 1.5g of platinum, and an alumina, and 10g and 0.25g of tin oxide were supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium ] for 40g and cerium oxide by the acquired catalyst.

[0059] (Example 6) It sank into the nitric-acid rhodium water solution which contains rhodium 0.3g for alumina (gamma-alumina) 15g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, and the nitric-acid platinum water solution containing 1.5g of platinum. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium platinum content alumina was obtained.

[0060] As a mass ratio, to 40g, the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and carried out addition mixing of a cerium and the iron nitric-acid water solution after zirconium hydroxide \*\*\*\* so that cerium oxide might be set to 10g and ferrous oxide might be set to 0.25g.

[0061] Thus, wet grinding of obtained rhodium platinum content alumina 16.8g, alumina (gamma-alumina) 85g of 50.25g of zirconium cerium iron multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 5g of acetic acids, and the 150g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0062] Thus, using the obtained aquosity slurry, it prepared like the example 1 and the catalyst 6 was acquired.

[0063] 100g and a zirconium dioxide were supported for 0.3g, 1.5g of platinum, and an alumina, and 10g and 0.25g of iron oxides were supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium ] for 40g and cerium oxide by the acquired catalyst.

[0064] (Example 7) It sank into the nitric-acid rhodium water solution which contains rhodium 0.3g for alumina (gamma-alumina) 15g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, and the nitric-acid platinum water solution containing 1.5g of platinum. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium platinum content alumina was obtained.

[0065] As a mass ratio, to 40g, the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and carried out addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of an indium after zirconium hydroxide \*\*\*\* so that cerium oxide might be set to 10g and indium oxide might be set to 0.25g.

[0066] Thus, wet grinding of obtained rhodium platinum content alumina 16.8g, alumina (gamma-alumina) 85g of 50.25g of zirconium cerium indium multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 5g of acetic acids, and the 150g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0067] Thus, using the obtained aquosity slurry, it prepared like the example 1 and the catalyst 7 was acquired.

[0068] the acquired catalyst -- 100g and a zirconium dioxide were supported for 1.5g and an alumina, and 10g and 0.25g of indium oxide were supported [ per 1l. of catalysts, and a rhodium / 0.3g and

platinum ] for 40g and cerium oxide.

[0069] (Example 8) Alumina (gamma-alumina) 100g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the palladium nitrate water solution containing palladium 2.5g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the palladium content alumina was obtained.

[0070] Thus, as oxide, the barium hydroxide of 10g, and 5g of acetic acids and 150g of ion exchange water were fed into the ball mill pot with the ball of media, and carried out wet grinding to obtained palladium content alumina 102.5g for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0071] Thus, it has about 400 cels per 1 square inch of cross-sectional area in the obtained aquosity slurry, and the monolith support made from the NGK Insulators cordierite with a diameter [ of 33mm ] and a die length of 76mm was dipped in it. After taking out support, it blew by the compressed air, and after that, it dried, the excessive slurry was calcinated, and Pd catalyst enveloping layer was obtained.

[0072] As a mass ratio, to 40g, the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and carried out addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin after zirconium hydroxide \*\*\*\* so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 0.25g.

[0073] Alumina (gamma-alumina) 15g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the nitric-acid rhodium water solution containing rhodium 0.3g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium content alumina was obtained.

[0074] Thus, wet grinding of obtained rhodium content alumina 15.3g, alumina (gamma-alumina) 15g of 30g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 3g of acetic acids, and the 90g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0075] Thus, using the obtained aquosity slurry, it covered on the above-mentioned Pd catalyst enveloping layer, and the catalyst 8 was acquired.

[0076] the acquired catalyst -- 130g and a zirconium dioxide were supported for 0.3g, 10g of barium oxide, and an alumina, and 6.0g and 0.1g of tin oxide were supported [ per 1l. of catalysts, and palladium / 2.5g and a rhodium ] for 23.9g and cerium oxide.

[0077] (Example 9) Alumina (gamma-alumina) 100g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g was sunk into the palladium nitrate water solution containing palladium 2.5g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the palladium content alumina was obtained.

[0078] Thus, as oxide, the barium hydroxide of 10g, and 5g of acetic acids and 150g of ion exchange water were fed into the ball mill pot with the ball of media, and carried out wet grinding to obtained palladium content alumina 102.5g for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0079] Thus, it has about 400 cels per 1 square inch of cross-sectional area in the obtained aquosity slurry, and the monolith support made from the NGK Insulators cordierite with a diameter [ of 33mm ] and a die length of 76mm was dipped in it. After having blown the excessive slurry by the compressed air after taking out support, and drying at 150 degrees C after that for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and Pd catalyst enveloping layer was obtained.

[0080] As a mass ratio, to 40g, the zirconium dioxide hydrolyzed the zirconium oxychloride solution and carried out addition mixing of a cerium and the nitric-acid water solution of tin after zirconium hydroxide \*\*\*\* so that cerium oxide might be set to 10g and the tin oxide might be set to 0.25g.

[0081] It sank into the nitric-acid platinum water solution containing the nitric-acid rhodium water solution and 0.3g of platinum which contains rhodium 0.3g for alumina (gamma-alumina) 15g of specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g. Then, after drying enough, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the rhodium platinum content alumina was obtained.

[0082] Thus, wet grinding of obtained rhodium platinum content alumina 15.6g, alumina (gamma-alumina) 15g of 30g of zirconium cerium tin multiple oxides and specific-surface-area of 150m<sup>2</sup>/g, 3g of acetic acids, and the 90g of the ion exchange water was thrown in and carried out to the ball mill pot with the ball of media for 15 hours, and the aquosity slurry was obtained.

[0083] Thus, using the obtained aquosity slurry, it covered on the above-mentioned Pd catalyst enveloping layer, and the catalyst 9 was acquired.

[0084] the acquired catalyst -- per 1l. of catalysts, palladium 2.5g, and platinum -- 10g and a zirconium

dioxide were supported for 130g and the barium oxide, and 6.0g and 0.1g of tin oxide were supported [ 0.3g and a rhodium / 0.3g and an alumina ] for 23.9g and cerium oxide.

[0085] (Example 1 of a comparison) The comparison catalyst 1 was prepared like the example 1 except the zirconium dioxide having used the zirconium cerium multiple oxide whose cerium oxide is 10g to 40g as a mass ratio instead of the zirconium cerium tin multiple oxide.

[0086] (Example 2 of a comparison) The comparison catalyst 2 was prepared like the example 5 except the zirconium dioxide having used the zirconium cerium multiple oxide whose cerium oxide is 10g to 40g as a mass ratio instead of the zirconium cerium tin multiple oxide.

[0087] (Example 3 of a comparison) The comparison catalyst 3 was prepared like the example 8 except the zirconium dioxide having used the zirconium cerium multiple oxide whose cerium oxide is 10g to 40g as a mass ratio instead of the zirconium cerium tin multiple oxide.

[0088] (Example 4 of a comparison) The comparison catalyst 4 was prepared like the example 9 except the zirconium dioxide having used the zirconium cerium multiple oxide whose cerium oxide is 10g to 40g as a mass ratio instead of the zirconium cerium tin multiple oxide.

[0089] The acquired catalyst was what has the catalyst component shown per 1l. of completion catalysts, and in Table 2.

[0090]

[Table 2]

表 2

触媒	貴金属量 (g/リットル)			添加物		アルカリ 土類金属
	P d	P t	R h	添加物	量 (%) *	
1	0	0	0.5	S n	0.5	0
2	0	0	0.5	S n	1	0
3	0	0	0.5	S n	5	0
4	0	0	0.5	S n	10	0
5	0	1.5	0.3	S n	0.5	0
6	0	1.5	0.3	F e	0.5	0
7	0	1.5	0.3	I n	0.5	0
8	2.5	0	0.3	S n	0.5	BaO=10
9	2.5	0.3	0.3	S n	0.5	BaO=10
比較 触媒						
1	0	0	0.5	なし	0	0
2	0	1.5	0.3	なし	0	0
3	2.5	0	0.3	なし	0	BaO=10
4	2.5	0.3	0.3	なし	0	BaO=10

[0091] \* Set to a ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/additive and ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> = 3, and it is mass [ of an additive ] %.

[0092] (Evaluation of a catalyst) Catalytic activity was evaluated for the catalyst acquired in examples 1-9 and the examples 1-4 of a comparison after engine durability. The procedure is shown below.

[0093] The engine of a commercial electronics control method was used, the multi-converter filled up with each catalyst was installed in the engine exhaust air system, and the torture test was performed. For steady operation 60 seconds, it operated by mode operation of moderation 6 seconds (a fuel is cut at the time of moderation and a catalyst is put to a high-temperature-oxidation ambient atmosphere), and the durability of the engine was carried out for 50 hours on the conditions from which whenever [ catalyst

floor temperature ] becomes 900 degrees C at the time of steady operation. Evaluation of the catalyst engine performance after durability used the engine of a commercial electronics control method, and was performed by installing the multi-converter filled up with each catalyst in an engine exhaust air system. The catalyst inlet gas temperature of 400 degrees C and the conditions of space-velocity 250,000hr<sup>-1</sup> estimated the 3 yuan engine performance of a catalyst. Under the present circumstances, from the external oscillator, the 1Hz sinusoidal mold signal was introduced into the engine control unit, the average air-fuel ratio was changed continuously, vibrating an air-fuel ratio (A/F) by \*\*1.0 A/F and 1Hz, the gas presentation of the catalyst inlet port at this time and an outlet was analyzed to coincidence, and average air-fuel ratio A/F asked for the rate of purification of CO, HC, and NO<sub>x</sub> to 15.1-14.1.

[0094] The purification \*\*\*\* inlet-port air-fuel ratio of CO, HC, and NO<sub>x</sub> which were calculated as mentioned above is plotted in a graph, the characteristic curve of 3 yuan is created, and the rate of purification of the intersection (it is called a crossover point) of CO and the rate curve of NO<sub>x</sub> purification and the rate of HC purification in A/F value of the intersection are shown in the following table 3.

[0095] Moreover, while the air-fuel ratio vibrated gas on condition that \*\*0.5 A/F (1Hz), the purification engine performance in the low temperature of a catalyst fixed the average air-fuel ratio to A/F=14.6, and operated the engine. In front of the catalytic converter of an engine exhaust air system, the heat exchanger was changed by \*\*\*\*\* and catalyst inlet gas temperature was changed with the programming rate (a part for 20-degree-C/) fixed to 200-500 degrees C. At that time, the gas presentation of the inlet port of a catalyst and an outlet was analyzed, and it evaluated by asking for the rate of purification of CO, HC, and NO<sub>x</sub>. Thus, the temperature (light off temperature) to which the rate of purification of CO, HC, and NO<sub>x</sub> for which it asked reached to 50% is measured, and it is shown in Table 3.

[0096]

[Table 3]

表 3

触媒	入口温度 400℃、A/F = 1 4.6における転化率 (%)			ライトオフ温度 (℃)		
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
1	88.6	86.3	89.1	296	312	298
2	88.2	85.2	88.9	294	307	296
3	88.3	85.8	89.0	289	306	297
4	88.5	86.0	89.2	292	310	294
5	97.2	93.1	96.8	292	305	288
6	96.5	92.5	95.9	293	306	290
7	96.7	92.6	96.2	293	307	291
8	97.5	93.8	97.2	286	298	282
9	98.6	94.5	98.3	285	295	280
比較触媒						
1	88.5	85.9	88.7	310	320	311
2	97.1	92.8	96.9	308	317	307
3	97.4	93.6	97	303	312	301
4	98.4	94.3	98.3	301	311	298

[0097] The result of Table 3 shows that the catalyst by this invention can remove three components of

CO, HC, and NO<sub>x</sub> efficiently at low temperature more.

[0098]

[Effect of the Invention] According to this invention, the catalyst for exhaust gas purification which removes the carbon monoxide, the hydrocarbon, and nitrogen oxides which were more excellent in low-temperature ignitionability ability can be offered by using the oxygen storage ingredient which discovers an adsorption desorption operation of oxygen at low temperature.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

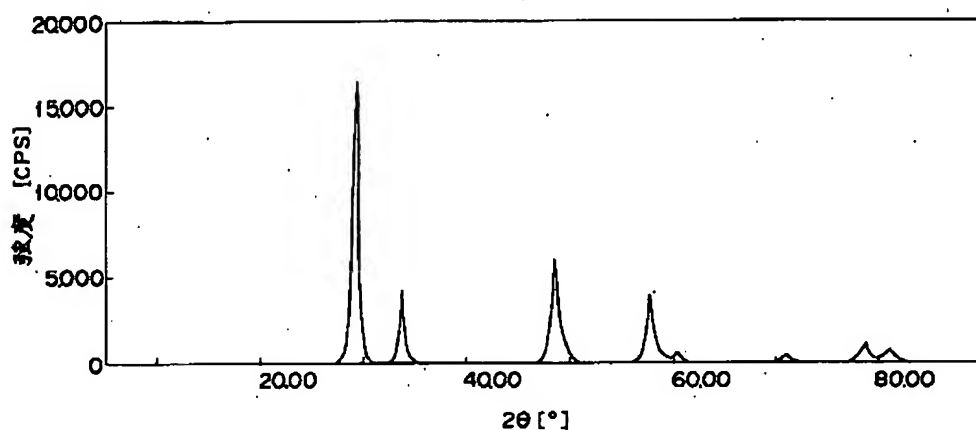
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

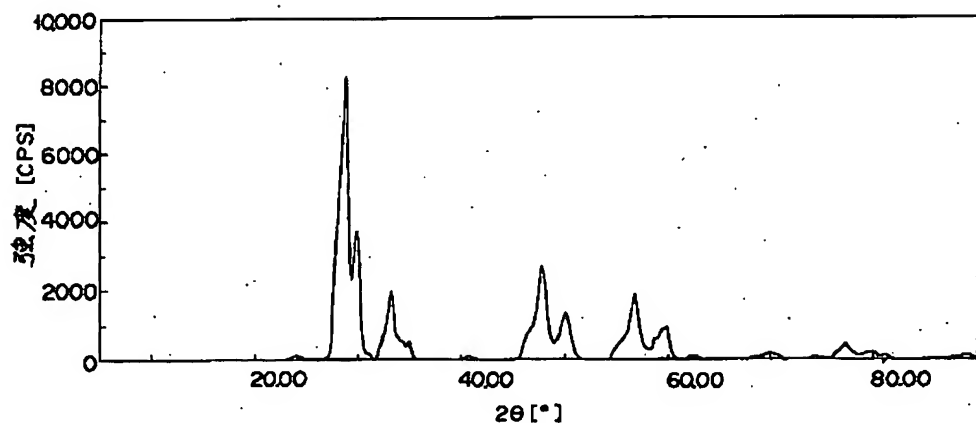
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]